

011909

발송번호: 9-5-2007-022869819
 발송일자: 2007.04.27
 제출기일: 2007.06.27

수신 서울 중로구 신문로1가 226번지 특허생명
 빌딩 9층(김.장법률사무소)
 장수길

110-786

H/M

YOUR INVENTION PARTNER

특 허 청

의견제출통지서



출원인명	청	닛산 지도우샤 가부시키가이샤 (출원인코드: 019980958912)
주 소	청	일본 가나가와켄 요코하마시 가나가와구 다카라초 2반지
대리인명	청	장수길 외 1 명
주 소	청	서울 중로구 신문로1가 226번지 특허생명빌딩 9층(김.장법률사무소)
발명자성명	명	이또오 다카노리
주 소	명	일본 254-0063 가나가와켄 히라쓰카시 스와쵸 13-5-3
발명자성명	명	사이토 다카미쓰
주 소	명	일본 236-0058 가나가와켄 요코하마시 가나자와구노오겐다이히가시 11-6-1402
발명자성명	명	호리에 히데아끼
주 소	명	일본 237-0076 가나가와켄 요코쓰카시 후나코시 7-12-2 씨-303
출원번호	호	10-2006-7013385
발명의명칭	청	비수성 전해질 리튬 이온 배터리를 위한 양극 재료 그리고이것을 사용하는 배터리

이 출원에 대한 심사결과 아래와 같은 거절이유가 있어 특허법 제63조의 규정에 의하여 이를 불허하오니 의견이 있거나 보정이 필요할 경우에는 상기 제출기일까지 의견서[특허법 시행규칙 별지 제25호의2서식] 또는/및 보정서[특허법시행규칙 별지 제5호서식]를 제출하여 주시기 바랍니다. (상기 제출기일에 대하여 매회 1월 단위로 연장을 신청할 수 있으며, 이 신청에 대하여 별도의 기간연장승인통지는 하지 않습니다.)

[심사결과]

- ☐ 거절이유가 있는 청구항 : 제1항 내지 제10항
☐ 등록 가능한 청구항 : 없음

[이유]

1. 이 출원의 특허청구범위 제1항, 제4항, 제6항에 기재된 사항은 그 출원전에 국내 또는
 국외에서 반포된 아래의 간행물에 기재된 발명이므로 특허법 제29조제1항제2호의 규정에
 해당되어 특허를 받을 수 없습니다.

가. 이 출원의 청구범위 제1항 및 제4항은 리튬 및 니켈을 함유하는 산화물과 산화물 표
 면 상에 존재하는 리튬 화합물을 포함하는 양극 재료에 관한 것이나, 리튬 및 니켈을

함유하는 산화물과 산화물 표면 상에 존재하는 리튬 화합물을 포함하는 양극 재료는 이 출원 전 공지된 대한민국 공개특허공보 특2000-0016626호(2000.03.25.; 인용발명1)의, 리튬산화니켈 코어 및 리튬 이온 전도체층을 포함하는 양극재료와 동일합니다.

나. 이 출원의 청구범위 제6항은 리튬 및 니켈을 함유하는 산화물과 산화물 표면 상에 존재하는 리튬 화합물을 포함하는 양극 재료를 포함하는 비수성 전해질 리튬 이온 배터리에 관한 것이나, 리튬 및 니켈을 함유하는 산화물과 산화물 표면 상에 존재하는 리튬 화합물을 포함하는 양극 재료는 상기 거점이유1.가.에서 살핀 바와 같고, 양극 재료를 포함하는 비수성 전해질 리튬 이온 배터리는 상기 인용발명1의 양극재료를 가지는 전기화학 전지와 동일합니다.

2. 이 출원의 특허청구범위 제2항, 제3항, 제5항, 제7항 내지 제10항에 기재된 발명은 그 출원전에 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 아래에 지적한 것에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것이므로 특허법 제29조제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

가. 이 출원의 청구범위 제2항 및 제3항은 제1항에 있어서 리튬 화합물 커버층 두께 및 체적을 한정하고 있으나, 리튬 화합물 커버층 두께 및 체적 한정에 대한 기술적 일계적 의의가 인정되지 않아 구성의 곤란성이 인정되지 않으므로, 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 상기 인용발명1로부터 용이하게 발명할 수 있는 것입니다.

나. 이 출원의 청구범위 제5항은 제1항에 있어서 리튬 화합물을 한정하고 있으나, 리튬 화합물은 상기 인용발명1의 리튬 이온 전도체 물질과 동일하거나 용이하게 할 수 있는 재료의 치환에 상당하여, 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 상기 인용발명1로부터 용이하게 발명할 수 있는 것입니다.

다. 이 출원의 청구범위 제7항은 리튬 및 니켈을 함유하는 산화물과 산화물 표면 상에 존재하는 리튬 화합물을 포함하는 양극 재료를 포함하는 비수성 전해질 리튬 이온 배터리를 포함하고 복수개의 리튬 이온 배터리가 연결 및 설치되는 조립 배터리에 관한 것이나, 리튬 및 니켈을 함유하는 산화물과 산화물 표면 상에 존재하는 리튬 화합물을 포함하는 양극 재료를 포함하는 비수성 전해질 리튬 이온 배터리는 상기 거점이유1.나.에서 살핀 바와 같고, 복수개의 리튬 이온 배터리가 연결 및 설치되는 조립 배터리는 주지·관용의 기술이므로, 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 상기 인용발명1로부터 용이하게 발명할 수 있는 것입니다.

라. 이 출원의 청구범위 제8항은 리튬 및 니켈을 함유하는 산화물과 산화물 표면 상에 존재하는 리튬 화합물을 포함하는 양극 재료를 포함하는 비수성 전해질 리튬 이온 배터리를 갖는 조립 배터리를 포함하고 복수개의 리튬 이온 배터리가 연결 및 설치되는 조립된 조립 배터리에 관한 것이나, 리튬 및 니켈을 함유하는 산화물과 산화물 표면

상에 존재하는 리튬 화합물들을 포함하는 양극 재료를 포함하는 비수성 전해질 리튬 이온 배터리를 갖는 조립 배터리는 상기 거절이유2.다.에서 삼핀 바와 감고, 복수개의 리튬 이온 배터리가 연결 및 설치되는 조합된 조립 배터리, 제9항의 독립적으로 분리 가능한 조합된 조립 배터리, 제10항의 차량 상에 장착되는 조합된 조립 배터리는 주지관용의 기술이므로, 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 상기 인용발명1로부터 용이하게 발명할 수 있는 것입니다.

[첨 부]

첨부1 대한민국 공개특허공보 독2000-0016626호(2000.03.25.: 인용발명1) 끝.

2007.04.27

특허청

화학생명공학심사본부
환경화학심사팀

심사관

박진



심사관

김경민



<< 안내 >>

귀하께서는 특허법제47조제2항의 규정에 의하여 특허출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 명세서 또는 도면을 보정할 수 있음을 알려드립니다.

(참고 : 원후거절이유동지 후 및 특허거절결정에 대한 심판 청구시의 보정은 상기 요건보다 더 엄격한 기준이 적용됨을 알려드립니다)

※ 다만, 2001년 7월 1일 전에 제출된 특허출원의 경우에는 구 특허법(2001.2.3. 법률 제6411호로 개정되기 전의 것) 제47조제2항의 규정에 의하여 특허출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면의 요지 등 변경하지 아니하는 범위 안에서 명세서 또는 도면을 보정할 수 있습니다.

※ 보정료 납부안내

- 명세서 또는 도면을 보정하기 위하여 명세서등 보정서를 전자문서로 제출할 경우 매건 3,000원, 서면으로 제출할 경우 매건 13,000원의 보정료를 납부하여야 합니다.

- 보정료는 접수번호를 부여받아 이를 납부자번호로 "특허료등의 징수규칙" 별지 제1호서식에 기재하여, 접수번호를 부여받은 날의 다음 날까지 납부하여야 합니다. 다만, 납부일이 공휴일(토요일·휴일을 포함한다)에 해당하는 경우에는 그날 이후의 첫 번째 근무일까지 납부하여야 합니다.

- 보정료는 국고수납은행(대부군의 시흥은행)에 납부하거나, 인터넷지로(www.giro.or.kr)로 납부할 수 있습니다. 다만, 보정서를 우편으로 제출하는 경우에는 보정료에 상응하는 동상관을 동봉하여 제출하시면 특허청에서 납부해드립니다.

※ 서식 또는 절차에 대하여는 특허고객 콜센터(☎1544-8080)로 문의하시기 바라며, 기타 문의사항이 있으시면 ☎042-481-8150(담당심사관 박진)로 문의하시기 바랍니다.

※ 우 302-701 대전광역시 서구 선사로 139(문산동 920) 정부대전청사 특허청

(19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.⁶
H01M 4/48

(45) 공고일자 2004년12월14일
(11) 등록번호 10-0449219
(24) 등록일자 2004년09월08일

(21) 출원번호	10-1998-0710222	(65) 공개번호	10-2000-0016626
(22) 출원일자	1998년12월12일	(43) 공개일자	2000년03월25일
번역문 제출일자	1998년12월12일		
(86) 국제출원번호	PCT/CA1997/000398	(87) 국제공개번호	WO 1997/49136
(86) 국제출원출원일자	1997년06월09일	(87) 국제공개일자	1997년12월24일

(81) 지정국 국내특허 : 아일랜드, 오스트레일리아, 캐나다, 중국, 이스라엘, 일본, 대한민국, 멕시코,

 EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스,
 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 독일, 핀란드, 영국, 룩셈부르크,

(30) 우선권주장 08/663,952 1996년06월14일 미국(US)

(73) 특허권자 우미코르
 벨기에 B-1000 브뤼셀 뒤편 마레 31

(72) 발명자 리우
 캐나다 알베르타 티5씨 3씨9 에드몬톤, 아크레스 빌리지 블록 119 #49

(74) 대리인 박회진

심사관 : 김수미

(54) 충전가능한전지의전극재료및이의제조방법

요약

리튬 이온 전지에 있어서, 양극재료로 사용될 수 있는 일련의 새롭고 입자상의 안정화된 리튬 화합물이 제공된다. 상기 재료의 입자들은 각기 인터칼레이션 양극으로 작용하는 내부 리튬 금속산화물 코어를 한정한다. 리튬 이온 전도체는 상기 코어를 둘러싸서 안정화시키며 재료의 전기화학적 특성을 향상시킨다.

배경기술

도 1

발명시

기술분야

본 발명은 리튬 이온전지 시스템에 사용되는 리튬산화처리된(lithiated) 양극재료 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

리튬 전이금속 산화물의 분말 특히, 리튬이산화코발트(lithium cobaltic dioxide)는 충전가능한 리튬 이온 전기화학 전지에 있어서 양극(cathode)으로 사용되는 핵심적인 양극재료를 형성한다.

전지를 사용하는 동안 수반되는 수백회의 연속적인 충방전 사이클에 대해서 전이금속 산화물의 성능을 유지하기 위하여 특별한 물리적, 형상적 및 화학적 특성이 요구된다. 현재 전지에 적용되는 분말에는 조절된 입자 크기($1\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$) 및 작은 표면적($2.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하)을 갖는 고순도와 균질성이 요구된다.

리튬산화 처리된 전이금속 산화물 내지 실제로 어떤 양극재료의 선택은 큰 가역 용량(reversible capacity) 및 반대로 작은 비가역 용량, 높은 열적 안정성 그리고 낮은 비용에 좌우된다. 일반적으로 흔히 고려되는 세가지 화합물 가운데 리튬이산화코발트(LiCoO_2)가 우수한 열적 안정성과 함께 높은 용량을 나타내지만 극히 비용이 비싸다. 리튬이산화 니켈은 낮은 비용과 큰 용량을 갖지만 열적으로 불안정하다. 스피넬 리튬산화망간(LiMn_2O_4)은 세가지 화합물 중에서 가장 열적으로 안정하며 상대적으로 싸지만 고용량을 갖지 않는다.

새로운 리튬이온 시스템의 예와 그것을 제조하는 다양한 방법에 대한 문헌은 많이 있다. J.B.Goodenough에 허여된 미국특허 제4,302,518호에는 리튬과 탄산코발트(cobalt carbonates)와의 펠렛화된(pelletized) 혼합물을 공기중에서 수시간동안 900°C 의 온도로 하소시켜 제조한 리튬이산화코발트가 개시되어 있다. 하소단계는 원하는 물질로 완전히 변화시키는 것을 확실하게 하기 위해 한번 또는 그 이상 반복될 수도 있다. 결과로서 생기는 리튬산화처리된(lithiated) 이산화코발트는 T. Ohzuku 등에 의해 설명된 것처럼 격자상수 a 가 0.282nm 이고 격자상수 c 가 1.408nm 인 육방정계(hexagonal) 구조를 갖는 특성이 있다(J. Electrochem. Soc. 141, 2972, 1994). 반응의 매개변수는 격자구조를 결정할 것이다. 예를 들면, R. J. Gummow의 Solid State Ionics, 53-56, 681(1992)에 개시된 것처럼, 2 내지 5일 동안 공기중 400°C 의 온도에서 리튬과 탄산코발트의 반응으로 제조된 리튬이산화코발트는 격자상수 a 가 0.28297nm ($c/a = 4.90$)인 입방(cubic) 구조를 가진다.

A. Lecerf 등에 허여된 미국특허 제4,980,080호에는 $\text{Li}_y\text{Ni}_{2-y}\text{O}_2$ 내지 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 의 합성방법이 개시되어 있다. 수화된 수산화리튬(hydrated lithium hydroxide)과 산화니켈과 산화코발트의 혼합물은 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 의 온도범위로 공기중에서 가열된다. 이 후, 고체상태반응을 완료하기 위해 재가열단계가 수행된다.

1992년 11월 4일 발표된 유럽특허 제 511632호에는 양극으로 사용되는 입자 표면의 고용체에 존재하는 티타늄을 제조하기 위한 활성물질로서 리튬산화코발트(LiCoO) 금속산화물이 개시되어 있다.

J.R. Dahn 등에 허여된 미국특허 제5,264,201호에는 광량의 수산화리튬과 산화니켈 또는 수산화니켈과의 반응을 포함하고, 상기 혼합물을 물에 대한 산소의 높은 부분압력비를 가지고, 이산화탄소가 실질적으로 개방되어 있는 대기 중에서 600°C 이상의 온도로 가열하는 리튬이산화니켈의 제조방법이 개시되어 있다.

더욱이, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 와 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 의 고용체가 충전가능한 리튬전지에 사용되는 것을 제시하고 있다

J. Electrochem. Soc. 142, 4033(1995)에서 T. Ohzuku 등은 $\text{LiNi}_{3/4}\text{Al}_{1/4}\text{O}_2$ 가 산소분위기하에서 750°C 의 온도로 20시간동안 질산리튬(lithium nitrate), 탄산니켈(nickel carbonate), 수산화알루미늄(aluminium hydroxide)을 반응시켜 제조될 수 있다고 주장했다. 장점으로 높은 고체상태 반응생성물은 본질적으로는 리튬이산화니켈보다 더 높은 안정성을 나타내지만, 단점으로는 낮은 충전용량을 가진다.

$\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 화합물에 있어서 안정성을 향상시키기 위해서 필요한 최소의 코발트 함유량은 상당히 중요하며 비용이 비싸다.

현재 충전가능한 리튬전지에 사용되는 리튬전이금속산화물은 일반적인 두 가지 문제 중 하나 즉, 낮은 열적 안정성 또는 높은 소모율(fade rate)을 나타낼 수 있다. 특히, 약 150mAh/g 이상의 가역용량에서 사이클링(cycling)시 상기의 문제가 나타난다.

리튬 양극재료는 3.0 volts 이상의 평균방전전압에 약 200mAh/g 의 가역용량에서 순환될 때 높은 안정성을 나타낸다. 그러므로 모든 리튬이온전지 시스템의 제조공정은 안전한 작동으로 높은 가역용량을 이루기 위해 시도된다. 전지설계는 특히 전지의 높은 충전시간 동안 전지 내의 리튬 전이 금속 산화물로부터 산소의 방출에 의해 유발되는 화재나 폭발의 위험을 고려해야만 한다. 전지가 단락되거나 과용될 때 온도의 증가에 따라 해로운 반응이 생성될 수 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 주요 목적은 리튬이온전지 시스템에 사용되는 열적, 전기적, 형태적으로 안정화되고, 특히 높은 가역용량에서 사이클링(cycling)시 기능적인 리튬산화처리된 양극재료를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 향상된 전기화학적 성질을 가지면서 탈리튬산화처리되었을 때 안정하게 존재하는 새로운 리튬산화처리된 양극 화합물계를 제공하는 것이다.

본 발명에 따르면, 입자상의 전극재료에 있어서, 각각 분리된 입자는 금속-전이금속산화물, 또는 알칼리 금속-혼합된 전이금속산화물 코어(core)로 구성된다. 바람직하게는, 상기 알칼리 금속-전이금속 산화물 또는 알칼리 금속-혼합된 전이금속 산화물은 인터칼레이션(intercalation) 양극으로서 기능하는 리튬산화처리된 전이금속 산화물 또는 혼합된 전이금속산화물이다. 상기 코어는 외부에 접촉된 알칼리 금속 이온 전도체를 갖고, 상기 전도체는 전자전도성이 있고 상기 코어를 안정화시키는 기능을 하며, 그것에 의해 상기 전극재료에 소정의 전기화학적성질을 준다. 바람직하게는, 상기 전도체는 리튬 이온 전도체이고 상기 전극재료는 양극재료이다.

상기 전도체를 형성하는 알칼리 금속-전이금속 산화물은 적절한 화합물로 구성되며, 상기 전이금속은 주기율표 상의 IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB 그리고 VIII 족에 해당되는 금속으로부터 선택된다. 바람직하게는 알칼리금속-전이금속산화물은 리튬산화처리된 전이금속산화물이다. 바람직한 전이금속들은 코발트, 니켈, 망간, 크롬, 바나듐, 티타늄 또는 철 또는 이들의 혼합물들이다. 가장 바람직한 코어 조성은 리튬산화니켈 또는 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y>0$)의 분자식을

가지는 리튬니켈이산화코발트, 또는 이들의 혼합물이다.

알칼리금속 이온 전도체는 동등하게 결합되지 않고, 코어 위에 표면처리 또는 코팅되거나, 코어의 표면처리 또는 코팅이 될 수도 있다. 그런 전도체는 바람직하게는 코어 격자 형태와 잘 어울리게 선택된다. 알칼리 금속-이온 전도체, 바람직하게 리튬 이온 전도체는 알칼리 금속-금속산화물 또는 알칼리금속-혼합된 금속산화물이다. 상기 금속 또는 금속들은 주기율표 상의 IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB 그리고 VIII 족의 금속으로부터 선택된다. 바람직하게는, 상기 금속은 코발트, 니켈, 망간, 크롬, 바나듐, 티타늄, 알루미늄 또는 붕소 또는 이들의 혼합물들이다. 더 바람직하게는, 전도체는 리튬이산화코발트(LiCoO_2), $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 의 구조식을 갖는 리튬코발트산화니켈, 리튬이산화알루미늄(LiAlO_2) 또는 리튬알루미늄산화니켈($\text{LiAl}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$)로부터 선택된다. 가장 바람직한 실시예에 있어서, 상기 전도체는 리튬이산화코발트(LiCoO_2) 또는 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 의 구조식을 갖는 리튬코발트산화니켈로부터 선택된다. 전도체에 존재하는 알루미늄과 코발트의 x값이 코어에 존재하는 알루미늄과 코발트의 y값보다 크다는 것, 즉, 활성성분이 코어보다 재료의 표면에 더 많다는 것을 주의해야 한다. 다르게 말하면, 상기 표면은 코어와 대비하여 코발트가 풍부하거나 알루미늄이 풍부하거나 또는 안정화가 효과적으로 이루어지기 위해 고려된 활성조성이 더 많다. 가장 바람직하게 안정화되는 활성조성 내지 원소로서는 코발트가 고려된다.

본 발명의 근거를 이루는 이론적 원리는 리튬이온들의 조절정도가 코어로부터 공급되는 리튬의 정도와 재료의 표면에 유지되는 것을 안전하게 하는 것에 있다. 리튬이 풍부한 표면을 제공함으로써, 전체적인 시스템의 안정성이 유지된다.

본 발명은 충전가능한 리튬 전기화학 전지에서 사용되는 입자상의 양극재료의 제조방법을 제공한다. 각각의 입자(particle)는 인터칼레이션양극으로써 기능하는 리튬산화처리된 전이금속 산화물 코어와 상기 코어와 접촉되는 리튬이온 전도체로 구성된다. 상기 전도체는 전자 전도성을 가지고, 상기 양극재료에 소정의 전기화학적 성질을 주기 위해 상기 코어를 안정화시키는 작용을 한다.

본 발명은,

LiNiO_2 또는 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y>0$) 또는 이들의 혼합물들로 이루어진 코어 물질을 제공하는 단계;
질산코발트, 질산니켈 또는 질산알루미늄 또는 이들의 혼합물들로부터 선택된 금속 화합물을 포함하는 수용액과 상기 코어물질, 질산리튬 및 탄산리튬과 같이 염을 포함하는 리튬, 또는 코어에 의해 공급된 리튬소스(source)를 증가시키거나 재발생시키기 위해 필요한 경우 부가되는 수산화리튬을 혼합하는 단계; 및

상기 코어에 리튬 이온 전도체를 형성하기 위해 그리고 상기 안정화된 양극 물질을 생성하기 위해 효과적인 온도, 바람직하게는 300~1000℃의 온도, 더 바람직하게는 600~900℃의 온도에서 반응물을 가열하는 단계를 포함하는 충전가능한 리튬 전기화학 전지에서 사용되는 입자상의 양극재료의 제조방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 충전가능한 리튬 전기화학 전지에서 사용되는 입자상의 양극재료의 또 다른 제조방법을 제공한다. 각각의 입자는 인터칼레이션 양극으로써 작용하는 리튬산화처리된 전이금속산화물 코어와 상기 코어와 접촉된 리튬이온전도체로 구성되며, 상기 전도체는 전자 전도성을 가지고 상기 양극물질에 소정의 전기화학적 성질을 주기 위해 상기 코어를 안정화시키는 작용을 한다.

본 발명은,

LiNiO_2 또는 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y>0$) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 코어 물질을 제공하는 단계;
상기 코어를 질산리튬, 탄산리튬 또는 수산화리튬 또는 이들의 혼합물과 혼합물에 있는 산화코발트 또는 수산화코발트로부터 선택된 금속 화합물을 포함하는 수용액으로 코팅하는 단계; 그리고
상기 코어에 리튬 이온 전도체를 형성하기 위해 그리고 상기 안정화된 양극재료를 생성하기 위해 적당한 온도에서 반응물을 가열하는 단계를 포함하는 충전가능한 리튬 전기화학 전지에서 사용되는 입자상의 양극재료의 제조방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

본 발명은 상세한 설명과 실시예와 첨부된 도면을 참조하여 보다 깊이 이해될 수 있다.

도 1은 사이클 횟수(cycle number)에 대한 세 개의 리튬산화처리된 금속 화합물 즉, 본 발명의 방법에 따라 코팅된 두 개의 리튬이산화니켈 화합물과 코팅되지 않은 리튬이산화니켈의 용량(mAh/g)을 좌표화한 것이다. 이 경우, 초기 사이클용량은 약 150mAh/g이다.

도 2는 사이클 횟수에 대한 두 개의 리튬산화처리된 전이금속, 즉 본 발명의 공정에 따라 코팅된 리튬이산화니켈과 코팅되지 않은 리튬이산화니켈의 용량 (mAh/g)을 좌표화한 것이다. 이 경우, 초기사이클용량은 약 200mAh/g이다.

도 3은 코팅되지 않은 리튬이산화니켈, 리튬이산화니켈과 리튬이산화코발트와의 물질적 혼합물, 그리고 본 발명에 따라 표면처리된 리튬이산화니켈의 X-선 회절(X-ray diffraction)도를 도시한 것이다.

도 4a 내지 도 4b는 각각 코팅되지 않은 리튬이산화니켈과 코팅된 리튬이산화니켈을 3500배로 확대한 현미경사진이다.

도 5는 스퍼터링 시간에 대한 니켈과 코발트 농도를 좌표화한 것이다.

실시예

상기 도면을 참조하여, 안정화되고 리튬산화처리된 양극재료와 그 제조방법이 설명된다. 비록 바람직한 실시예에서는 리튬산화처리된 양극재료에 대해 설명되지만, 본 발명은 이에 한정되지 않고, 일반적으로 알칼리금속 전극재료까지 확장될 수 있다.

입자상의 양극재료는 대체로 리튬산화처리된 금속산화물 또는 양극-활성 물질로서 기능하는 리튬인터칼레이션 화합물인 리튬혼합금속산화물(lithium mixed metal oxide)로 구성된다. 코어는 코어를 안정화시키는 리튬이온전도성 화합물로 표면처리되거나, 코팅되고, 그것에 의해 전지의 전기화학적 성능이 향상된다.

코팅은 대체로 코어를 캡슐로 싸는 외관의 형성 그리고/또는 표면처리와 같은 물리적 처리로서 해석될 수 있다. 표면 처리는 이온주입, 분자 내부화산 또는 그와 유사한 것과 같은 화학 반응을 포함하는 것으로서 이해될 수 있다. 정확한 반응 기구(mechanism)와 구조가 현재 알려지지는 않지만, 코어의 표면처리 그리고/또는 코팅은 향상된 전기화학적 성질을 가짐으로써 주목할 만한 것으로 알려진다.

안정화라는 것은 형태학적으로, 전기화학적으로 또는 열적으로 모두 안정하거나 혹은 그 중 하나에 해당하는 안정한 전극재료를 의미한다. 충분한 '활성' 성분이 각 표면 물질의 안정화를 이루기 위해 확실히 존재하도록 하는 것은 중요하다. '활성'은 전형적으로 코발트 또는 알루미늄 또는 그와 유사한 것이 되도록 한다. 이것은 전지 전해질과 전극물질 사이의 반응을 제지하는 역할을 하거나 또는 높은 하전상태일 때 전지 내에서 산소의 방출을 감소시키는 역할을 한다. 또한, 전극 물질이 전지에서 이용되기 전에 공기 중에 노출되었을 때 전극물질과 공기와의 반응을 제지하는 역할을 한다.

코어 물질은 1~50 μm 의 입자크기를 가지는 적절한 알칼리금속-금속산화물 또는 알칼리금속이 혼합된 금속산화물들, 바람직하게는 리튬산화처리된 금속산화물 또는 리튬산화처리되어 혼합된 금속산화물로부터 선택된다. 금속 또는 금속들은 주기율표상의 IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB 그리고 VIII 족의 금속들로부터 선택된다. 바람직하게는 상기와 같은 금속들은 코발트, 니켈, 망간, 크롬, 바나듐, 티타늄 또는 이들의 혼합물들이다. 알루미늄 원소 그리고/또는 붕소는 상기 금속들의 성질을 향상시키기 위해 코어에 부가적으로 첨가될 수 있다. 가장 바람직한 코어의 조성은 리튬이산화니켈(LiNiO_2) 또는 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y>0$)의 분자식을 가지는 리튬니켈이산화코발트 또는 이들의 혼합물로 구성된다. 예를 들면, 코어로서 리튬이산화니켈을 사용할 경우, 바람직한 코어 물질은 본원에서 참고문헌으로 기재된 계류중인 미국출원번호 08/510,421에 개시된 것과 같다.

리튬이온전도체는 탈리튬산화처리되었을 때 코어를 안정화시키기 위한 기능을 하는 열적·전기화학적으로 안정한 코팅이다. 전도체로서 요구되는 핵심적인 성질은 높은 리튬이온전도도와 소정의 전자전도도이다. 바람직하게 상기와 같은 전도체는 코어의 격자형태와 잘 조화되도록 선택된다. 상기 전도체는 리튬산화처리된 금속산화물 또는 리튬산화처리되어 혼합된 금속산화물로 구성된다. 상기 금속 또는 금속들은 주기율표상의 IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB 그리고 VIII 족의 금속들로부터 선택된다. 바람직하게는 상기와 같은 금속들은 코발트, 니켈, 망간, 크롬, 바나듐, 티타늄, 알루미늄, 붕소 또는 철 또는 이들의 혼합물들이다. 가장 바람직하게는 상기 전도체는 리튬이산화코발트(LiCoO_2) 또는 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 의 분자식을 갖는 리튬코발트산화니켈, 리튬이산화알루미늄(LiAlO_2) 그리고 리튬알루미늄산화니켈($\text{LiAl}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$)로부터 선택된다. 본 발명의 가장 바람직한 실시예에 있어서, 상기 전도체는 리튬이산화코발트(LiCoO_2) 또는 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($x>0, x>y$)의 분자식을 갖는 리튬코발트산화니켈이다.

상기 전도체의 하나 또는 그 이상의 코팅이 적용될 수도 있다는 것을 유념해야 한다. 더욱이, 상기 코팅의 두께는 단일분자수준의 매우 얇은 두께로부터 마이크로(micron)수준까지의 범위를 가진다. 그 기술분야에서 숙련된 사람에게는 분명한 두께의 선택은 코어와 전도체의 각각의 조성, 요구되는 전기화학적 성질, 안전성 그리고 비용문제에 의존할 것이다.

예로서, 만약 표면의 코발트함유량이 전체 니켈함유량의 0.3%이고 코어의 입자크기가 약 10 μm 정도이면, 리튬이온 전도체의 두께는 약 10nm이다. 만약 표면의 코발트함유량이 상기와 동일하지만, 코어의 입자크기가 약 1.0 μm 이면, 리튬이온 전도체의 두께는 약 1nm이다. 리튬이산화니켈과 리튬니켈이산화코발트의 격자상수는 0.5nm정도이기 때문에, 하나의 격자단위두께는 약 0.5nm이다. 표면에서 제1 격자단위의 층에서의 화학함유량의 변화는 표면성질의 변화를 의미한다. 그러므로, 리튬이온 전도체의 두께는 격자단위의 한 개의 층 또는 약 0.5nm만큼 얇게 될 수 있다. 이에 반해서, 리튬이온 전도체의 부피는 코어의 부피보다 대체로 적게 될 것이고, 그러므로 만약 코어의 입자크기가 약 50 μm 이면, 리튬이온전도체의 두께는 약 5 μm (5000nm)가 될 수 있다.

고용체 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 의 열적 안정성과 전기화학적 성질은 x 또는 코발트함유량에 의존한다. 만약 x값이 0.1 또는 그보다 더 작게 변한다면, 전기화학적 성질의 변화가 측정될 것이다. $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 의 열적 안정성의 변화는 x값이 0.1 또는 그보다 더 작게 변할 때에도 쉽게 측정된다. 그러므로, 만약 표면에서의 코발트함유량이 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 의 x값이 0.1 또는 그 더 작게 증가함에 의해 증가된다면, 더 안정화된 표면이 형성될 수 있고, 코어의 안정화가 이루어질 수 있다.

여러가지 코팅 기술들이 사용될 수도 있고 그것에 의해 리튬이온 전도체가 리튬인터칼레이션 화합물에 코팅된다. 리튬이온 전도체는 코팅에 사용되기 전에 제조될 수 있고 또는 양자택일적으로 본래의 자리에서 형성될 수 있다.

코팅공정의 한가지 실시예는 원하는 코팅화합물을 형성하기 위해 반응하는 선택된 리튬염과 코발트염의 화학양론적 양을 제공하는 것을 포함한다. 이들 화합물은 물에 용해되고, 슬러리를 형성하기 위해 코어물질과 혼합된다(어떤 경우에 있어서, 반응이 잘 진행되도록 코어에 충분하게 존재하는 리튬염을 반응을 위해 다시 제공하는 것은 필요하지 않다). 그리고 상기 슬러리를 코어 입자를 코팅하기 위해 약 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 건조시킨다. 이 후 상기 코팅된 입자는 원하는 코팅을 형성하기 위해 로에서 750 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 두시간동안 반응된다. 상기 반응은 선택적으로 산소분위기에 서도 가능하다. 로에서의 처리에 따라 상기 물질은 용집된 것이 풀리고, 보호된다.

또 다른 공정은 코어를 1차코팅하기 위한 반응조건 하에서 산화리튬으로 분해된 리튬을 포함하는 용액과 함께 산화코발트 또는 수산화코발트와 같은 불용성 코발트화합물의 사용을 포함하고, 본래의 위치에서 원하는 코팅을 형성하기 위해 반응된다.

실시예 1

코팅되지 않은 리튬산화니켈(시료 1이라 한다)은 다음의 방법에 따라서 제조된다. 니켈:리튬:칼륨의 원자비가 1.0:1.1:0.11이 되도록 수산화니켈(Ni(OH)_2) 463.5g, 수산화칼륨(KOH)(약 15%의 물을 포함하는) 35.1g을 막자사발(mortar)과 막자(pestle)를 사용하여 혼합한다. 그리고 나서 산소를 흘려주면서 2시간동안 750℃의 온도로 혼합물을 가열한다. 가열한 후, 상기 물질을 칼륨과 과량의 수산화리튬을 제거하기 위해 물로 세척하고, 오븐에서 150℃의 온도로 4시간동안 물을 제거한다. 상기 물질을 잘게 부수어 가루로 만들고, MicrotracTM 에서 측정된 것처럼 약 10 μm 의 입자크기를 갖는 LiNiO_2 분말을 만들기 위해 400 메쉬의 체(screen)(Tyler Series)로 거른다. 주사전자현미경의 결과는 거의 10 μm 크기의 입자가 도 4a에서 보여지는 것과 같이 결정체인지를 증명해 준다.

실시예 2

첫 번째 코팅된 리튬이산화니켈 화합물(이하 시료 2로 표시됨)은 다음의 제조공정을 이용하여 제조된다. $\text{LiNiO}_2:\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{LiNO}_3$ 의 몰비가 1.0:0.033:0.046인 슬러리를 형성하기 위해 $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.5g과 LiNO_3 0.825g을 포함하는 수용액과 LiNiO_2 (시료1) 2.5g을 혼합한다. 상기 슬러리를 물을 제거하기 위해 약 120℃의 온도로 저어주면서 가열한다. 이어서, 상기 물질을 로에 넣고, 산소를 흘려주면서 2시간동안 750℃의 온도가 가열한다. 열처리 단계 후, 상기 물질을 잘게 부수어 가루로 만들고, 400 메쉬의 체로 거른다. 시료 1과 2와의 입자크기(도 4a와 도 4b)에 있어서 큰 차이점이 없음이 주사현미경으로 관찰되었다. 그러나, 입자의 표면변화가 관찰되었다. 총 니켈함유량에 대해 무게로 거의 3.3%의 코발트함유량이 표면에 존재하는 것으로 생각된다. 종래의 층을 이룬 LiCoO_2 ($a=0.2814$, $c=1.408$)는 X-선 회절로 관찰되지 않았다. 더욱이, 표면분석은 벌크(bulk)에서보다 리튬이산화니켈 입자의 표면에서 더 많은 코발트함유량이 존재한다는 것을 나타냈다.

실시예 3

두 번째 코팅된 리튬이산화니켈(시료 3)은 시료 2에서 설명된 공정을 사용하여 제조되었다. $\text{LiNiO}_2:\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 비가 1.0:0.0033인 슬러리를 제조하기 위해 $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.25g을 포함하는 수용액과 LiNiO_2 (시료1) 25g을 혼합했다. 시료2에서 처럼 표면에서의 변화가 발생되었다. 표면 코발트 함유량은 약 0.33%(몰비)이다.

실시예 4

양극, 격리판, 음극 그리고 전해질을 가지는 전기화학 전지를 제조하였다. 종래의 2325코인전지류는 스페이서(space) 및 정확한 스택(stack) 압력을 공급하기 위한 스프링이 사용된다. 상기 양극은 시클로헥산에 1% 양의 에틸렌폴로필렌디엔3량체와 9% 양의 슈퍼 S 카본블랙으로 분석되는 리튬전이금속산화물의 90% 양을 혼합하여 제조된다. 이어서, 슬러리는 건조되기 전에 알루미늄박(aluminium foil)위에 뿌려진다. 양극페이스트 적용범위는 대체로 20mg/cm²이고 양극면적은 1.25cm²이다. 전해질은 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate)(25:25:50)에 1몰의 보론플루오르화리튬(LiBF_4)이 첨가된 것이다. 리튬금속은 음극으로 사용되고, 셀가드(CelgardTM) 3500이 격리판으로 사용된다. 충전전류는 20시간동안 LiNiO_2 에서 탈리된 $x=0.5$ 인 Li에 대응하여 조절되고, 방전전류는 20시간동안 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 에 인터칼레이션된 $x=0.5$ 인 Li에 대응하여 조절된다.

실시예 5

본 실시예는 각각 시료 1, 2, 3의 사이클 수명에 대한 상대적인 충전용량을 설명한다. 실시예 4에서 설명된 것처럼 전지는 앞에 언급된 전류밀도에 4.15 볼트에서 충전되고 3.0 볼트에서 방전된다. 3가지 시료들의 초기 용량은 모두 약 150mAh/g이다. 그 결과는 도 1에 도시되어 있다. 상기 도 1에 있어서, 삼각형의 데이터 점은 시료 1의 사이클 성능을 나타내고, 원형의 데이터 점은 시료 2의 사이클 성능을 나타내며, 다이아몬드형의 데이터 점은 시료 3의 사이클 성능을 나타낸다.

실시예 6

본 실시예는 각각 시료 1 및 2의 사이클 수명에 대한 상대적인 용량을 설명한다. 실시예 4에서 설명된 전지는 앞에서 언급된 전류밀도에 4.25 볼트에서 충전되고, 3.0 볼트에서 방전된다. 두 가지 시료의 초기용량은 모두 약 200mAh/g이다. 그 결과는 도 2에 나타나있다. 삼각형의 데이터 점은 시료 1의 사이클 성능을 나타내고, 원형의 데이터 점은 시료 2의 사이클 성능을 나타낸다.

실시예 7

시료 1 및 2는 산소분압력이 없는 상태에서 900℃이상의 온도로 가열된다. 시료 2는 약 800℃에서 열적으로 분해되고, 반면 시료 1은 약 780~790℃에서 열적으로 분해된다. 이것은 시료 1보다 시료 2의 열적 안정성이 높다는 것을 나타낸다.

실시예 8

본 실시예는 시료 1 및 2와 $\text{LiNiO}_2:\text{LiCoO}_2$ 의 몰비가 1.00:0.033인 리튬이산화니켈과 리튬이산화코발트의 물리적 혼합물의 X-선 회절 형태를 설명한다. 도 3a 및 도 3b에 있어서, 긴 대쉬(dash)선으로 표시된 것이 시료 1이고, 짧은 대쉬선으로 표시된 것이 시료 2이며, 진한(solid)선으로 표시된 것이 물리적 혼합물이다. 모든 피크(peak) 세기는 상대적인 효과를 위해 동일한 스케일(scale)로 표시되었다. 도 3a는 LiNiO_2 와 LiCoO_2 의 (101)피크부분을 보여주고 있고, 도 3b는 동일한 화합물의 (104)피크부분을 보여준다. 분명히, 그 결과들은 도 3에서 2로 표시된 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x>0$) 상이 존재하는 것을 입증하고, 반면 리튬이산화코발트는 1로 표시된다. 강한 피크는 리튬이산화니켈의 피크이다.

실시예 9

본 실시예는 코팅의 화학적함유량이 원하는 대로 조절될 수 있는 지를 설명한다. $\text{LiNiO}_2:\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{LiNO}_3$ 의 몰비가 1.0:0.016:0.016:0.046인 슬러리를 제조하기 위해 $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.25g, $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.25g, LiNO_3 0.825g을 포함하는 수용액과 시료1 25g을 혼합했다. 상기 슬러리는

실시에 2에서와 같이 처리되었다. 입자들의 표면은 LiNiO_2 표면에 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 가 형성되면서 변화된다는 것이 발견되었다. 반응물 농도의 선택에 따라서 x값을 조절하는 것이 가능하고 결과적으로 표면에서 코발트의 양을 조절하는 것이 가능하다.

실시에 10

본 실시예는 LiNiO_2 표면에서 코발트함유량이 페이드(fade)속도를 감소시킨다는 것을 보여주고, 더 나아가 산화코발트와 수산화리튬이 LiNiO_2 표면에 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 코팅을 만들기 위한 개시물질로서 사용될 수 있다는 것을 설명한다.

$\text{LiNiO}_2:\text{Co}:\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 의 몰비가 1.0:0.05:0.05인 슬러리를 제조하기 위해 물, 산화코발트(62.5%의 코발트함유량을 가지는 $\text{Co}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$) 1.21g, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 0.537g과 시료 1 25g을 혼합했다. 이어서, 상기 혼합물을 실시예 2와 같이 처리했다. X-선 회절을 2개의 상, 즉 대다수의 LiNiO_2 상과 소수의 LiCoO_2 상이 존재하는 것이 관찰되었다. 상기 형성된 시료는 실시예 4에서 설명된 전기화학 전지에서 양극 물질로서 분석되었다. 4.25 볼트와 3.0 볼트 사이에서 순환되고 약 200mAh/g에 근접한 초기용량을 갖는 상기 시료에 있어서, 페이드속도는 코팅되지 않은 리튬이산화니켈의 페이드속도보다 더 낮다는 것이 발견되었다. 전자주사현미경 측정들은 세가지 입자 형태의 존재, 실시예 1의 리튬이산화니켈과 유사한 제1 결정체형태의 존재, 리튬이산화코발트인 제2 형태, 표면변화 즉, 초기 리튬이산화니켈의 개시물질의 표면변화를 나타내는 제3 형태를 보여준다.

실시에 11

본 실시예는 리튬이산화니켈의 순환안정성이 코팅에서의 알루미늄의 존재에 의해 증가된다는 것을 보여준다. $\text{LiNiO}_2:\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}:\text{LiNO}_3$ 의 몰비가 1.0:0.02:0.02인 슬러리를 제조하기 위해 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1.875g, LiNO_3 0.3445g을 포함하는 수용액과 시료 1 25g을 혼합했다. 상기 혼합물은 실시예 2에서와 같이 처리되었고, 결과물은 상기 설명된 전지에서 분석되었다. 3.0~4.25 볼트사이에서 사이클하는 동안 약 190mAh/g의 가역적충전용량이 측정되었다. 그러나, 페이드 속도는 코팅되지 않은 리튬이산화니켈보다 더 낮았다.

실시에 12

본 실시예는 코발트의 농도가 양극물질의 본체에서보다 표면과 얇은 표면층에서 더 높다는 것을 보여준다. 시료 2의 표면에서의 니켈과 코발트의 비는 Auger 분석으로 측정되었다. Auger 분석은 Auger 마이크로프로브(microprobe)를 주사하는 Perkin-Elmer Model PHI-600TM을 사용하여 수행되었다. 1 μm 의 스폿(spot)크기에 집중된 10kV 전자빔이 이 실험에 사용되었다. 스퍼터링은 1 \times 1mm²의 면적이상 래스터(raster)된 3kV의 아르곤(Ar^+) 이온 빔을 사용하여 수행되었다. 상기 조건 하에서 스퍼터링 속도는 약 27nm/minute가 되도록 하였다.

도 5는 Auger depth profile에 의해 측정된 시료 2의 한 개 입자의 스퍼터링 속도에 대한 니켈과 코발트의 농도를 나타낸 것이다. 시료 2의 나머지 입자들은 유사한 니켈과 코발트 profile을 나타낸다. 전체 니켈과 코발트는 100%이다. 2분의 스퍼터링 시간은 표면으로부터 약 54nm의 깊이에 해당된다. 분명히, 표면에서 코발트와 니켈의 비율은 약 55:45이다. 격자상수 c와 동일한 수치인 약 2.7nm의 표면으로부터의 깊이(또는 0.1분의 스퍼터링 시간)에서, 코발트와 니켈의 비는 약 50:50이다. 5.4nm와 54nm의 깊이 사이에서, 코발트와 니켈의 비는 약 22:78의 비로 서서히 감소한다. 시료2에서 총 코발트는 총 니켈의 약 3.3%이다. 그러므로 코발트 농도는 벌크에서 특히 표면으로부터 약 3nm의 얇은 층에서보다 표면에서 상당히 높다. 그러므로 코발트는 표면에서 주로 분포된다.

산업상 이용 가능성

본 발명은 충전가능한 리튬 전기화학 전지에서 사용되는 입자상의 양극재료의 제조방법을 제공한다. 각각의 입자(particle)는 인터칼레이션양극으로써 기능하는 리튬산화처리된 전이금속 산화물 코어와 상기 코어와 접촉되는 리튬이온 전도체로 구성된다. 상기 전도체는 전자 전도성을 가지고, 상기 양극재료에 소정의 전기화학적 성질을 주기 위해 상기 코어를 안정화시키는 작용을 한다.

이상, 본 발명을 바람직한 실시예에 의하여 상세하게 설명 및 도시하였지만, 본 발명은 이에 의해 제한되는 것이 아니라 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적인 범위 내에서 이를 변형하는 것이나 개량하는 것이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

충전가능한 리튬 전기화학 전지에 이용되는 입자상의 양극재료에 있어서, 각각의 입자들이, 리튬이산화니켈 또는 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (여기서 $0 < y < 0.9$ 이다)의 구조식을 갖는 리튬니켈이산화코발트 또는 이들의 혼합물의 입자들로 구성되는 인터칼레이션(intercalation) 양극으로서 작용하는 리튬산화처리된 전이금속산화물 코어(core); 및

상기 코어의 각각의 입자에 코팅되며, 전자 전도성을 갖고 공기 중이나 전해질에 노출되었을 때 상기 코어보다 더 안정하게 되는 리튬 이온 전도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극재료.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 리튬 이온 전도체는 리튬산화처리된 금속산화물 또는 리튬산화처리되어 혼합된 금속산화물이며, 상기 리튬 이온 전도체는 코발트 또는 알루미늄 또는 코발트 및 알루미늄을 모두 포함하는 것을 특징으로 하는 양극재료.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 리튬 이온 전도체는 리튬이산화코발트(LiCoO_2), 리튬코발트산화니켈($\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$), 리튬이산화알루미늄(LiAlO_2), 리튬이산화코발트(LiCoO_2), 리튬알루미늄산화니켈($\text{LiAl}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$) 그리고 이들의 혼합 물질로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것이며, 여기서 $x > y$ 인 것을 특징으로 하는 양극재료.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 리튬 이온 전도체는 약 $0.5 \sim 5000\text{nm}$ 의 두께를 갖는 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ (여기서 y 가 0.9보다 작을 때 x 는 $y+0.1$ 보다 크고, 상기 코어가 리튬이산화니켈인 경우 x 가 0.1보다 크다)인 것을 특징으로 하는 양극재료.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 리튬 이온 전도체는 약 $1 \sim 500\text{nm}$ 의 두께를 가지는 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ (여기서 y 가 0.9보다 작을 때 x 는 $y+0.1$ 보다 크고, 상기 코어가 리튬이산화니켈인 경우 x 가 0.1보다 크다)인 것을 특징으로 하는 양극재료.

청구항 6.

충전가능한 리튬 전기화학 전지에 이용되는 안정화되고 입자상인 양극재료의 제조방법으로서, 각각의 입자는 인터칼레이션된 양극으로서 작용하는 리튬산화처리된 전이 금속산화물 코어, 그리고 상기 코어와 접촉되며, 전자전도성을 가지고 상기 코어를 안정화시키는 작용을 하는 리튬 이온 전도체를 포함하는 양극재료의 제조방법에 있어서, LiNiO_2 및 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (여기서 y 가 0보다 크다)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 코어 재료를 제공하는 단계;

질산코발트, 질산니켈, 질산알루미늄 및 그들의 혼합물질로 구성된 그룹으로부터 선택된 금속화합물을 포함하는 수용액과 상기 코어 재료를 혼합하는 단계; 및

상기 코어에 리튬 이온 전도체를 형성하고, 그것에 의해 상기 안정화된 양극 재료를 만드는 데 효과적인 온도에서 반응물을 가열하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극재료의 제조방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 반응물은 약 $300 \sim 1000^\circ\text{C}$ 의 온도에서 가열되는 것을 특징으로 하는 양극재료의 제조방법.

청구항 8.

제6항에 있어서, 상기 반응물은 약 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 의 온도에서 가열되는 것을 특징으로 하는 양극재료의 제조방법.

청구항 9.

제6항에 있어서, 상기 수용액에 질산리튬을 혼합하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양극재료의 제조방법.

청구항 10.

충전가능한 리튬 전기화학 전지에 이용되는 안정화되고 입자상인 양극재료의 제조방법으로서, 각각의 입자는 인터칼레이션된 양극으로서 작용하는 리튬산화처리된 전이 금속산화물 코어, 그리고 상기 코어와 접촉되며, 전자전도성을 가지고 상기 코어를 안정화시키는 작용을 하는 리튬 이온 전도체를 포함하는 양극재료의 제조방법에 있어서, LiNiO_2 및 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (여기서 y 가 0보다 크다) 그리고 이들의 혼합물질로 이루어진 그룹으로부터 선택된 코어 재료를 제공하는 단계;

코발트산화물 및 수산화코발트를 포함하는 그룹으로부터 선택된 금속의 슬러리로 상기 코어를 코팅하는 단계; 그리고

상기 코어에 리튬 이온 전도체를 형성하고 그것에 의해 상기 안정화된 양극 재료를 만드는 데 효과적인 온도에서 상기 코팅된 코어를 가열하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극재료의 제조방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 코팅된 코어는 약 $300 \sim 1000^\circ\text{C}$ 의 온도로 가열되는 것을 특징으로 하는 양극재료의 제조방법.

청구항 12.

제10항에 있어서, 상기 코팅된 코어는 약 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 의 온도로 가열되는 것을 특징으로 하는 양극재료의 제조방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 리튬산화물을 형성하기 위한 반응 조건에서 분해할 수 있는 리튬을 포함하는 수용액과 상기 금속화합물을 혼합하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양극재료의 제조방법.

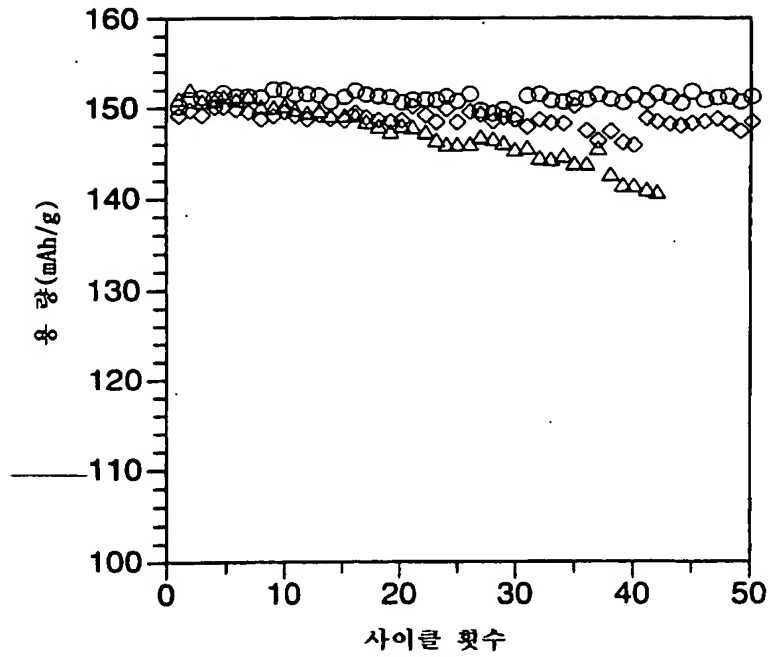
청구항 14.

제6항의 제조방법에 따라 제조된 충전가능한 리튬 전기화학 전지에 이용되는 입자상의 양극재료.

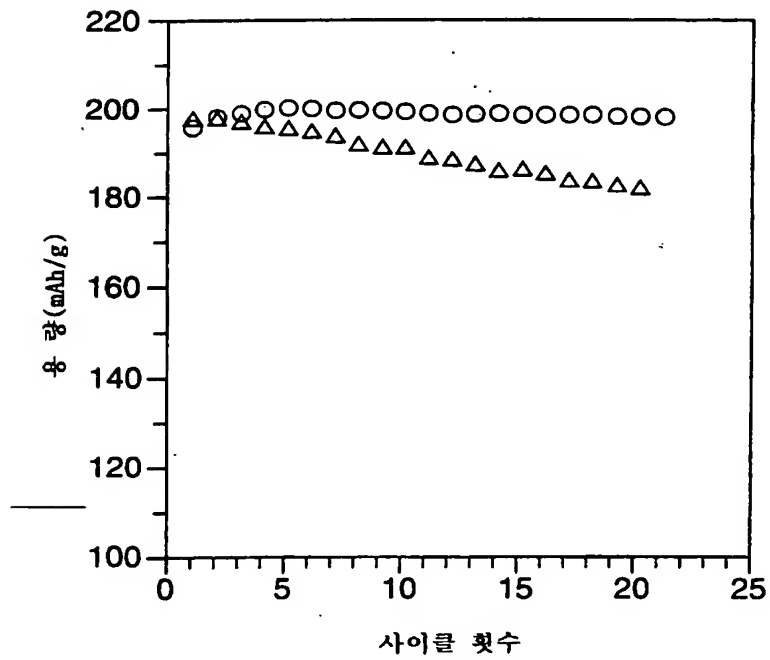
청구항 15.

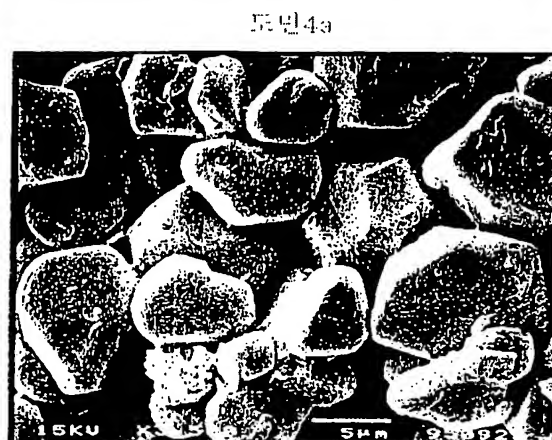
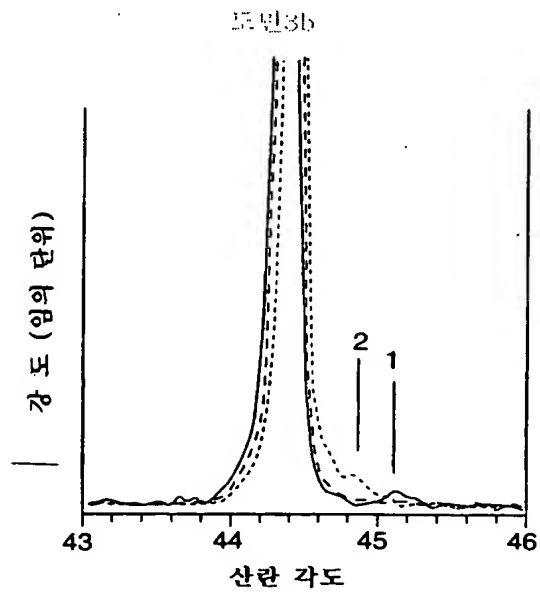
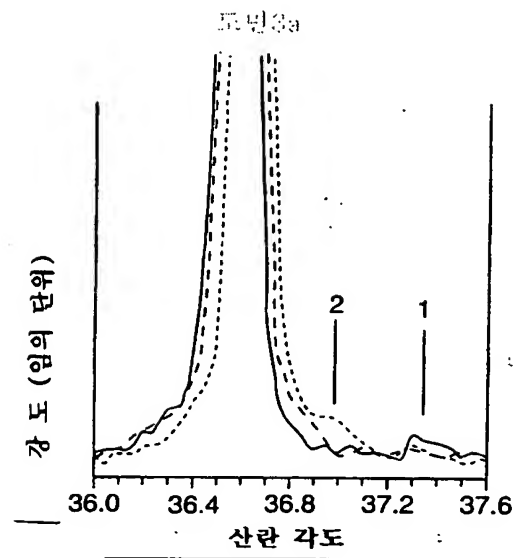
제 1항에 있어서, 상기 리튬 이온 전도체는 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ (여기서 $x > 0$ 및 $x > y$ 이다)인 것을 특징으로 하는 양극재료.

도면1

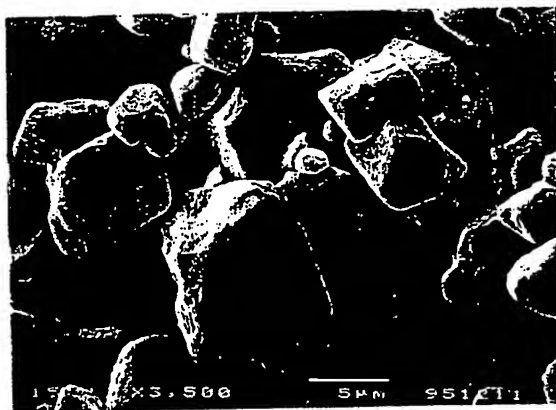


도면2





도면4b



도면5

